

⑩ 日本国特許庁 (JP)  
 ⑥ 公表特許公報 (A)

⑪ 特許出願公表  
 平5-509033

⑨ Int. Cl.<sup>7</sup> 23/84 104 A 8017-4G 審査請求 未請求  
 B 01 D 53/36 ZAB 8042-4D 予備審査請求 有 部門 (区分) 2 (1)  
 104 A 8042-4D 変

⑧ 公表 平成5年(1993)12月16日

(全 8 頁)

④ 発明の名称 後燃焼用触媒

⑦ 特 題 平3-513200  
 ⑤ 出 願 平3(1991)7月24日

③ 翻訳文提出日 平5(1993)1月22日  
 ② 国際出願 PCT/FR91/00609  
 ① 国際公開番号 WO92/01505  
 ⑥ 国際公開日 平4(1992)2月6日

優先権主張 ⑧ 1990年7月25日 ⑨ フランス (FR) ⑩ 90/09502

④ 発 明 者 モンソー、ローランス アニー フランス国、エフ-60750 ショアジー オウバック、ルー ヴィ  
 クトル・ユーゴー 1695  
 ④ 出 願 人 スペシアリテ・エ・テクニーク・ザン・トレイトマン・ド・フルーリー ラ ヌーヴィレツト ジ  
 シュルフェース・エステータ  
 エス  
 ④ 代 理 人 弁理士 佐々木 宗治 外3名  
 ④ 指 定 国 AT(広域特許), BE(広域特許), CH(広域特許), DE(広域特許), DK(広域特許), ES(広域特許), FR  
 (広域特許), GB(広域特許), GR(広域特許), IT(広域特許), JP, LU(広域特許), NL(広域特許), S  
 E(広域特許), US

最終頁に続く

請求の範囲

- 一般式  

$$L_1 L'_{1-3} M_1 M'_{1-3} O_{1-3} \quad (1)$$
 を有し、ここに  
 Lはランタニドと珪土類から選択した元素を示し、  
 L'はSr、Ca、Ba、Ce、K、Bi、RbおよびNaから選択した元素を示し、  
 MはCr、Mn、Fe、Co、NiおよびCuから選択された遷移金属を示し、  
 M'はPt、Ru、Pd、Rhから選択された少なくとも一種の金属を示し、  
 Oはカチオンラクナ(cation lacuna)を示し、  
 $0 < x < 0.5$ ,  $0.85 < y < 1$ ,  $0 < z < 0.08$ ,  
 $0.85 < x+y+z < 1$ であるペロブスカイト型の結晶構造を有する固体の触媒。
- LはLa、Y、Nd、Prを示し、L'はSrを示し、MがMnまたはCoを示すことを特徴とする請求項1記載の触媒。
- LがLaを示すことを特徴とする請求項1記載の触媒。
- これらが押し出し成形によるものであることを特徴とする請求項1乃至3の任意1項記載の触媒。
- これらが支持体上に被覆されていることを特徴とする請求項1乃至3の任意1項記載の触媒。
- 支持体は耐火物または金属で作られたハニカムである

5. ことを特徴とする請求項5記載の触媒。
- M'が少なくともPtまたはPdを示すことを特徴とする請求項1または6記載の触媒。
- M'が少なくともRuまたはRhを示すことを特徴とする請求項1または7記載の触媒。
- $0 < x < 0.1$ ,  $y+z < 1$ , また  $0.85 < y < 1$  であることを特徴とする請求項1乃至8の任意1項記載の触媒。
- ディーゼル機関からの燃を含む燃焼ガスの処理用であって特に次の式を有する触媒:  

$$La_{0.8} Sr_{0.2} Mn_{0.9} Pd_{0.001} O_3$$

$$La_{0.8} Sr_{0.2} Mn_{0.9} Rh_{0.001} O_{3.001}$$

$$La_{0.8} Sr_{0.2} Mn_{0.91} O_{3.001}$$
 を使用する請求項1乃至8の任意1項記載の触媒の使用。
- ガソリン機関燃焼ガスの処理用であって特に次の式を有する触媒:  

$$La_{0.8} Sr_{0.2} Mn_{0.9} Pt_{0.001} O_{3.001}$$

$$La_{0.8} Sr_{0.2} Mn_{0.9} Rh_{0.001} O_{3.001}$$

$$La_{0.8} Sr_{0.2} Mn_{0.9} Pt_{0.001} Rh_{0.001} O_{3.001}$$

$$La_{0.8} Sr_{0.2} Mn_{0.99} Pt_{0.001} O_3$$

$$La_{0.8} Sr_{0.2} Mn_{0.999} Pt_{0.001} Rh_{0.001} O_3$$
 を使用する請求項1乃至10の任意1項記載の触媒の使用。
- 石油機関ボイラーからの燃焼ガスの処理に請求項

1乃至9の任意1項記載の触媒の使用。

13. ソル-ゲル法を使用し、所要の化学当量の割合でのL、L' およびMの無機塩およびM' の無機物質の溶液から出発することを特徴とする請求項1乃至10の任意1項記載の触媒を製造する方法。

14. L、L' およびMの無機塩はくえん酸の水溶液に溶解しこれに貴金属M' の1またはそれ以上の無機物質を添加し、得られた溶液を真空中で乾燥させてゲルを形成し、このゲルを450℃で焼成し、得られた製品を粉砕して次に600℃で焼成することを特徴とする請求項14記載の方法。

15. L、L' およびMの無機塩はくえん酸のエチレングリコール溶液中に溶解され、これに1またはそれ以上の貴金属M' の無機物質が添加され、無機分と有機化合物分とは250℃での熱処理によって除去され、得られた製品は450℃で焼成され、粉砕して次に600℃で焼成されることを特徴とする請求項13記載の方法。

【技術分野】

本発明は触媒ガスの触媒使用の触媒に関する。

【背景技術】

触媒ガスを浄化するのに使用する触媒は2層のカテゴリに分類可能である。即ち、

1) 一酸化炭素を二酸化炭素にまた炭化水素を二酸化炭素と水蒸気に転換する金属化触媒、

2) 一酸化炭素と炭化水素を酸化し窒素の酸化物を窒素に還元する3元向触媒。

触媒ガスを処理するのに従来から使用されている触媒は大比表面積を有しコーデスライトヘニカム (cordierite honeycomb) を覆っている安定化アルミナ層上にできるだけ細かく貴金属が分散されたと形のものである。これらの触媒は新しい時は良好な特性を示すが、貴金属のレタリングとアルミナの成長のために時間と共に劣化する。

固着体が形成され、または貴金属が粒子の内部または外層に分離し、または製造のモードに応じて粒子の中心部から周辺部に向けて一つの金属の濃度勾配が生じる。これらの現象は工業的生産の問題では避け難いである。

これらの全ての現象は比表面積と活性度の減少をもたらす。更に、このタイプの触媒は無償でできない量の高価

な貴金属を含んでいる。

本発明の目的はこれらの欠点を是正することにある。

本発明の目的は触媒使用触媒の1層を提供するものである。

本発明の別の目的はディーゼル機関の触媒ガス処理にこれらの触媒を使用することである。

本発明の別の目的はガソリン機関の触媒ガス処理にこれらの触媒を使用することである。

本発明の最後の目的は本発明による触媒の製造方法である。

【発明の要約】

本発明は下記に記載の一般式を有するペロブスカイト (perovskite) 型の結晶性を有する触媒ガス処理用の触媒に関する。



ここに、

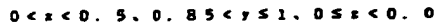
Lはランタニウムと土壌金属から選択した元素を示し、

L'はSr, Ca, Ba, Ce, K, Bi, RbおよびNbから選択した元素を示し、

MはCr, Mn, Fe, Co, NiおよびCuから選択された遷移金属を示し、

M'はPt, Ru, Pd, Rhから選択された少なくとも1種の金属を示し、

Oはカチオン空孔 (cation lacuna) を示し、



B, 0.85 < y + z ≤ 1, である。

本発明の触媒としては、Lは好ましくはLa, Y, Nd, およびPrから選択された元素を示す。

好ましくは、L'はSr, LはLaまたはNd, またMはMnまたはCoが有利である。

本発明による触媒は各種の発生源からの触媒ガスの処理に使用可能である。例えば、これらは石炭燃焼ボイラーからのまたは内燃機関からの触媒ガスの処理に使用できる。

式(1)を有する本発明の触媒はディーゼル機関からの触媒ガスの浄化に特に有用で、また特に炭の除去に有効である。重量分析および示差熱分析で得られた曲線は、炭の場合、DTA曲線のΔが成功的な信号を作ったがこれは触媒が不完全で部分的であることを示しているが、一方炭と触媒との接触の場合には、大規模の単一信号を示し、非常に良好な触媒を証明し、従って正しい触媒組成を示す。本発明の触媒の使用は更に炭の点火温度と点火温度と燃焼温度の差とを目標として減少させる。

本発明の触媒は、これらのガスが内燃機関の触媒ガスプロパー、または炭の燃焼による炭素の酸化物を有するガス (酸化炭素、炭化水素または炭素酸化物) であったとしても、ガス処理に対して効果的である。

この場合少なくとも1種の貴金属とカチオン空孔とを同時に有する触媒の使用が有利である。この形式の触媒は式(1)を有するが、ここで0 < x < 0.01であ

特許平5-509033 (3)

り0.85<α+ε<1である。

カチオンラタナ存在は炭素に強く結合した炭素原子をもたらし、従って触媒担体の酸化還元と次に還元をもたらし、ガスの酸化および還元に必要な場合これを非常に容易にする。

本発明の触媒は、自動車排気ガスのような還元性の雰囲気においても熱的に安定である。

マンガンまたはコバルトの白金による少量の置換は還元による中毒の防止を可能として、COと炭化水素の酸化に関する触媒活性を増加する。白金は支持されてはP+4+の形のマトリックス中に包囲され、採用した製造法の為により一様である。従って、揮発性の酸化物に酸化することまたはアルミナに支持されている金属の場合のようなシタリングによる活性度の減少と云うような虞はない。

マンガンまたはコバルトのルテニウムによる置換は3元触媒を作るが、これはCOと炭化水素と共に通常の酸化物を除去する。ペロブスカイトマトリックスの中にある白金と同様にルテニウムは揮発性の酸化物の形では失われる。

ペロブスカイト活性層は多層の方法で合成可能である。ゾル-ゲル合成が特に好まれる。

最初の方法では珪土、アルカリ土類および貴金属を除く遷移金属は触媒担体の形で所定の割合で(化学担体でもそうでなくとも)導入し次にルテニウムの水溶液中に注

意しながら混合して乾燥する。貴金属(PtとRu)はヘキサクロロ白金酸または酸化ルテニウムの形で導入する。この乾燥の過程は真空炉中での真空中での70°Cでの乾燥によってゲルの形成が生じる。ゲルは次に450°Cで焼成するが、酸化物の形成が強い発熱性であるために温度は局所的な過熱を防止する為にゆっくりと上昇(5°C/h)させる。得られた固体生成物は次に粉砕して良好な触媒成長を行わせ残留物を除去するために6時間600°Cで再度焼成する。

第2の方法では、珪土、アルカリ土類および貴金属を除く遷移金属は触媒担体の形で所定の割合で(化学担体でもそうでなくとも)エチレングリコールに溶解したルテニウム溶液中に導入する。貴金属はヘキサクロロ白金酸および酸化ルテニウムの形で導入する。一酸化した後、混合物は250°C程度の温度に加熱して大部分の水分と有機化合物分とを除去する。得られた固体生成物を最終450°Cに次に600°Cに6時間焼成する。

第2の焼成の温度は両方法においてクリティカルである。600°Cよりも低いと所望の物質が形成されない。600°Cよりも高いと、若干のシタリングが生じて比表面積が減少して触媒の活性の低下をもたらす。

これらの方法の使用は、酸化物または酢酸塩混合物の方法に比較して高い比表面積を得ることを可能とする。

触媒は押し出した形またはコーグセライトのような耐火物で作られたハニカムの上に設置させて使用される。

$N_2 = 74.76\%$ を有し、

$V_{NH} = 1000000 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$

例1

本例は次の一般式を有する酸化触媒の特性を示す：

$1.8 \text{ Pt} \cdot 0.3 \text{ Ru} \cdot 0.1 \text{ Mn} \cdot 0.1 \text{ Fe} \cdot 0.1 \text{ Co}$

この触媒は上述の第2の方法を使用して準備した。例1はガス中に存在するCOと炭化水素(HC)を夫々50%および98%を炭化するのに必要とする温度の値を示す。比較の為に現状アルミナ上への白金(質量で0.3%)で形成される触媒の特性も示す。

表1

触媒	
1	$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$
2	$\text{La}_{0.8} \text{ Sr}_{0.2} \text{ BaO}_3$
3	$\text{La}_{0.8} \text{ Sr}_{0.2} \text{ Ba}_{0.9} \text{ Pt}_{0.1} \text{ O}_3$
4	$\text{La}_{0.8} \text{ Sr}_{0.2} \text{ Ba}_{0.998} \text{ Pt}_{0.001} \text{ O}_3$
5	$\text{La}_{0.8} \text{ Sr}_{0.2} \text{ Ba}_{0.9} \text{ Pt}_{0.008} \text{ O}_{1.002} \text{ O}_3$

(表1続)

	C CO50%	C CO98%	C HC50%	C HC98%
1	385°C	>550°C	385°C	445°C
2	400°C	>550°C	385°C	400°C
3	385°C	>550°C	385°C	405°C
4	382°C	450°C	345°C	371°C
5	385°C	371°C	328°C	361°C

20乃至30mmの厚度の厚さの高度に均一な沈着を作るインプレグネーション法は活性層の合成の後ウエット法においてプラネタリーグラインダー中で12時間の研磨によってスラッジを形成すると云うこととなる。支持体は次に真空炉中に置いて次に水分を除去する。圧縮空気によって乾燥の障害を防止する。インプレグネートした支持体は600°Cでの温度の温度で焼成する。最終的な触媒は、各化合物毎にインプレグネーション段階を必要とするアルミナ上へ沈着させた貴金属から成る触媒の場合とは相違して1回のインプレグネーション工程で得られる。

本発明は、触媒が貴金属を非常に濃かに有するまたは全量なしであることで区別されるがこれは白金製の担体および貴金属の価格に因りて非常に有利である。

【実施例】

本発明を以下の例を利用して更に詳細に説明する。例1乃至例3はガソリン機関排気ガスへの本発明による触媒の効果を示す。試験は以下の条件の下に行った。

触媒は直径2mm、長さ2mmの押し出しの形であり、

ガスは次の組成、 $\text{H}_2\text{O} = 10\%$

$\text{CO}_2 = 13\%$

$\text{CO} = 1.25\%$

$\text{C}_3\text{H}_8 = 400 \text{ ppm}$

$\text{NO} = 2000 \text{ ppm}$

$\text{O}_2 = 0.75\%$

特表平5-509033 (4)

これらの触媒は、良好な触媒がカチオンラタナとマンガンを部分的に置換した貴金属を同時に有する活性物によって得られることを示している。

例2

この例は3方向触媒を作る為に $\text{NO}_x$ の還元に関して陽イオン置換ラタナに付随するルテニウムの作用と白金またはパラジウムに付随するルテニウムとラタナの作用を示す。

表IIは試験した触媒の成分を示す。

触媒	成分
1	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NdO}_3$
2	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Nd}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{O}_3$
3	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Nd}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{O}_3$
4	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Nd}_{0.9}\text{Eu}_{0.01}\text{Pt}_{0.09}\text{O}_3$
5	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Nd}_{0.9}\text{Eu}_{0.01}\text{Pt}_{0.009}\text{Ce}_{0.002}\text{O}_3$
6	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Nd}_{0.9}\text{Eu}_{0.01}\text{Pd}_{0.01}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_3$
7	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Nd}_{0.9}\text{Pt}_{0.009}\text{Rh}_{0.008}\text{Ce}_{0.004}\text{O}_3$

表IIはこの6種の触媒で得られた触媒を述べたものである。

表III

触媒	C COガス	C HCガス	C NOガス
1	>150℃	400℃	-
2	300℃	412℃	412℃
3	>150℃	405℃	520℃
4	480℃	400℃	350℃
5	360℃	380℃	360℃
6	370℃	350℃	345℃
7	470℃	430℃	365℃

マトリックス中へのルテニウムの導入が $\text{NO}_x$ の減少をもたらす。ルテニウムと白金とカチオンラタナまたはルテニウムとパラジウムまたはロジウムと白金およびカチオンラタナの同時置換は3方向触媒を得ることを可能とすることが明らかである。

触媒7と9との触媒は白金グループのサイトにあるカチオンラタナに付随する白金グループからの金属の減少を含む触媒はラタナを含まないものよりも良好な特性を示すことを示している。

例3

この例は若干の触媒に対するスタート温度を示す。

表IV

触媒	CO	HC	NO
a	$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$	-	-
b	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Nd}_{0.9}\text{Pt}_{0.008}\text{Ce}_{0.002}\text{O}_3$	-	-
c	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Nd}_{0.9}\text{Pt}_{0.008}\text{Ce}_{0.002}\text{O}_3$	-	-
d	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Nd}_{0.9}\text{Pt}_{0.01}\text{O}_3$	-	-
e	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Nd}_{0.9}\text{Pt}_{0.01}\text{O}_3$	-	-
f	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Nd}_{0.9}\text{Eu}_{0.01}\text{Pt}_{0.008}\text{Ce}_{0.002}\text{O}_3$	-	-
g	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Nd}_{0.9}\text{Eu}_{0.01}\text{Pt}_{0.008}\text{Ce}_{0.002}\text{O}_3$	-	-
h	$\text{La}_{0.08}\text{Sr}_{0.2}\text{Nd}_{0.9}\text{Eu}_{0.01}\text{Pd}_{0.01}\text{Ce}_{0.008}\text{O}_3$	-	-
i	$\text{La}_{0.08}\text{Sr}_{0.2}\text{Nd}_{0.9}\text{Eu}_{0.01}\text{Pd}_{0.01}\text{Ce}_{0.008}\text{O}_3$	-	-
j	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Nd}_{0.9}\text{Pt}_{0.008}\text{Rh}_{0.008}\text{Ce}_{0.004}\text{O}_3$	-	-
k	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Nd}_{0.998}\text{Pt}_{0.001}\text{Rh}_{0.0001}\text{O}_3$	-	-

\* 900℃で真空中で5時間熱処理させた触媒

スタート温度は、触媒が熱的な活性化の進行の有無に関係なしに支持された金属の触媒と比較して同一程度かこれよりも若干良好である。

COと炭化水素の酸化反応のスタート温度に関する最良の触媒は貴金属とカチオンラタナの両者を含む触媒によって得られる。

例4: 表の触媒

固定は70重量%のカーボンブラックと15%のガスオイルと15%のエンジンオイルを含む混合物で行った。触媒のおよび試験のための触媒と反応に適合した触媒(触媒/触媒の比は15重量%)に関する示差熱分析(DTA)を実行した。得られた曲線の解析によって2個のピークがあることが判明した。

下図は第1および第2ピークの頂点にそれぞれ対応する温度 $T_1$ と $T_2$ および触媒の終点温度 $T_3$ を示す。

	$T_1$	$T_2$	$T_3$
触媒なし	250	270	720
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NdO}_3$	275	480	550
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Nd}_{0.9}\text{Pd}_{0.01}\text{O}_3$	275	480	550

表は貴金属なしの触媒がその分子にサイトのカチオンラタナを含んでいる時は更に活性になることを示している。

例5

	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	T <sub>3</sub>
触媒なし	550	570	720
La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.12</sub> Nd <sub>0.999</sub> Pd <sub>0.001</sub> O <sub>2</sub> 900℃	525	540	580
La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.12</sub> Nd <sub>0.999</sub> Pd <sub>0.001</sub> O <sub>2</sub> 800℃	530	490	575
La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.12</sub> Nd <sub>0.9</sub> Pd <sub>0.008</sub> O <sub>2</sub> 900℃	505	525	575
La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.12</sub> Nd <sub>0.9</sub> Pd <sub>0.008</sub> O <sub>2</sub> 800℃	500	490	550

ラネータ付きの触媒は価値かな貴金属、好ましくは1%以下の存在で更に活性度が上がる。図示の触媒はまた600℃で焼成した触媒が900℃で焼成したそれよりも良好な特性を有することを示している。

例6

	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	T <sub>3</sub>
触媒なし	550	570	720
La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.12</sub> Nd <sub>0.999</sub> Pd <sub>0.001</sub> O <sub>2</sub>	500	450	475
La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.12</sub> Nd <sub>0.9</sub> Eu <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub>	505	490	510
La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.12</sub> Nd <sub>0.999</sub> Pt <sub>0.001</sub> O <sub>2</sub>	505	485	500

この触媒はサイト中の金属原子に置換したパラジウム

# 要 約 書

本発明は燃焼ガスの処理用の触媒に関する。この触媒は一般式  $L_1 L'_{1-x} M_y M'_{y-z} O_3$  を有するペロブスカイト型の活性相を有し、ここでLはランタニウムと土壌から選定された元素であり、L'はSr、Ca、Ba、Ce、K、Bi、RbまたはNbから選定された元素であり、MはCr、Mn、Fe、Co、NiまたはCuから選定された遷移金属であり、M'はPt、Ru、Pd、Rhから選定された少なくとも1種の金属であり、φはカチオンラタナ (cation lacuna) であり、 $0 \leq 1-x < 0.5$ 、 $0.85 < y \leq 1$ 、 $0 \leq z < 0.08$ 、 $0.85 < y+z \leq 1$ である。本発明の触媒は特にNOの除去に関してディーゼル機関からの排気ガスの浄化に特に有用である。

## 特表平5-509033 (5)

を有する触媒がルテニウムまたは白金で置換したもののよりも活性度が高いことを示している。

補正書の国文提出書 (特許法第154条の8)

平成 5年 1月22日

特許庁長官殿

### 1. 特許出願の表示

PCT/FR91/00609

### 2. 発明の名称

後置使用触媒

### 3. 特許出願人

名 称 スペシアリテ・エ・テクニーク・ザン・トレイマン・  
F・シュルフェース・エスターナーエス

### 4. 代理人

住 所 東京都港区虎ノ門一丁目19番10号

第6セントラルビル

電話 東京(03)3580-1926 (代説)

氏 名 弁理士(5127) 佐々木 宗治

### 5. 補正書の提出年月日

1992年 4月 3日

および1992年10月21日

### 6. 添付書類の目録

(1) 補正書の国文

1通

スタート温度は、触媒が熱的な活性化の實行の有無に關係なしに支持された金属網の温度に比較して同一温度かこれよりも若干良好である。

COと酸化水素の酸化反応のスタート温度に関する最良の結果は貴金属とカチオンラタナの間を含む触媒について得られる。

例4: 触媒の組成

測定は70重量%のカーボンブラックと15%のガスオイルと15%のエンジンオイルを含む合成炭で行った。炭のみおよび試験のための触媒と炭に混合した炭(炭/触媒の比は1:5重量%)に関する示差熱分析(DTA)を実施した。得られた曲線の解析によって2個の鋭いピークがあることが判明した。

下量は第1および第2鋭いピークの頂点に夫々対応する温度 $T_1$ と $T_2$ および燃焼の終点温度 $T_3$ を示す。

	$T_1$	$T_2$	$T_3$
触媒なし	350	670	720
$La_{0.8} Sr_{0.2} Nd_{0.99} O_3$	375	480	610
$La_{0.8} Sr_{0.2} Nd_{0.91} O_{0.99} O_3$	275	480	510

炭は貴金属なしの触媒がその分子にBサイトのカチオンラタナを含んでいる時は更に活性になることを示している。

#### 請求の範囲

##### 1. 一般式



を有し、ここに、

Lはランタニウムと土壌から選択した元素を示し、

L'はSr, Ca, Ba, Ce, K, Bi, RbおよびNbから選択した元素を示し、

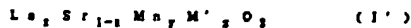
MはCr, Mn, Fe, Co, NiおよびCuから選択された遷移金属を示し、

M'はPt, Ru, Pd, Rhから選択された少なくとも1種の金属を示し、

Oはカチオンラタナ(cation lacuna)を示し、

$0 \leq 1-x < 0.5$ ,  $0.85 < y \leq 1$ ,  $0 \leq s < 0.08$ ,  $0.85 < y+s < 1$ であるペロブスカイト型の活性相を有する触媒ガスの処理用の触媒。

##### 2. 一般式



を有し、ここに、

M'はPt, Ru, Pd, Rhから選択された少なくとも1種の金属を示し、

$0 \leq 1-x \leq 0.5$ ,  $0.85 < y \leq 1$ ,  $0 \leq s < 0.08$ ,  $y+s=1$ 、であるペロブスカイト型の活性相を有する触媒ガスの処理用の触媒。

3. LはLa, Y, Nd, Prを示し、L'はSrを示し、MがMnまたはCoを示すことを特徴とする請求項

特表平5-509033 (6)

例5

	$T_1$	$T_2$	$T_3$
触媒なし	350	670	720
$La_{0.8} Sr_{0.2} Nd_{0.999} Pd_{0.001} O_3$	225	560	610
$La_{0.8} Sr_{0.2} Nd_{0.999} Pd_{0.001} O_3$	280	450	575
$La_{0.8} Sr_{0.2} Nd_{0.9} Pd_{0.009} O_{0.999} O_3$	305	525	675
$La_{0.8} Sr_{0.2} Nd_{0.9} Pd_{0.009} O_{0.999} O_3$	290	490	600

ラタナ付きの触媒は低価な貴金属、好ましくは1%以下の存在で更に活性度が上がる。図示の結果はまた600℃で生成した触媒が900℃で生成したそれよりも良好な特性を有することを示している。

例6

	$T_1$	$T_2$	$T_3$
触媒なし	350	670	720
$La_{0.8} Sr_{0.2} Nd_{0.999} Pd_{0.001} O_3$	280	450	475
$La_{0.8} Sr_{0.2} Nd_{0.9} Nd_{0.1} O_3$	205	480	610
$La_{0.8} Sr_{0.2} Nd_{0.999} Pt_{0.001} O_3$	295	485	600

この触媒はサイトBの金属原子に置換したペラジウム

配位の触媒。

4. LがLaを示すことを特徴とする請求項3記載の触媒。

5. これらが開示し出成形によるものであることを特徴とする請求項1乃至4の任意1項記載の触媒。

6. これらが支持体上に被覆されていることを特徴とする請求項1乃至4の任意1項記載の触媒。

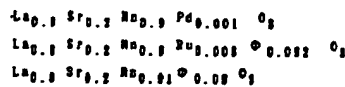
7. 支持体は耐火物または金属で作られたハニカムであることを特徴とする請求項6記載の触媒。

8. M'が少なくともPtまたはPdを示すことを特徴とする請求項1乃至7の任意1項記載の触媒。

9. M'が少なくともRuまたはRhを示すことを特徴とする請求項1乃至7の任意1項記載の触媒。

10.  $0 < s \leq 0.01$ ,  $y+s < 1$ 、または、 $0.85 < y < 1$ であることを特徴とする請求項1または3乃至9の任意1項記載の触媒。

11. ディーゼル機関からの排気を含む排気ガスの処理用であって特記の式を有する触媒:



を使用する請求項1乃至10の任意1項記載の触媒の使用。

12. ガソリン機関排気ガスの処理用であって特記の式を有する触媒:

**國 際 通 信 報 告**

16. 1、2、3 および4の四段階はエチレングリコール  
中へのくえん酸の溶解に溶解され、これに1またはそれ  
以上の食塩量<sup>1</sup>の無機物質が添加され、明澄分と有機  
化合物分とは250度での熱処理によって除去され、得  
られた製品は450度で濃縮し、溶解時に次に600度  
で焼成することを特徴とする請求項14記載の方法。

[illegible]

**● ● ● ● ●**

FR 910610  
LA 0761

The names and the phone number are listed on the phone directory and in the international newspaper. The names are in contact with the European Press Office (EPO) in the European Press Office. It is in no way to be for those persons who are ready to be for the purpose of information.

10/10/10

Pratt Number start to finish report	Publication date	Pratt Number summary	Publication date	
EP-4-0215423	10-02-69	CS-4	4829678	11-04-69
US-4-4047582	EP-02-77	CA-4	1368079	10-12-79
		CA-4	2074323	25-03-80
		CS-4	2446231	17-04-78
		CS-4	8446331	17-04-78
		FR-A,8	2267228	05-02-76
		FR-4	2267228	02-02-78
		CS-4	1431745	05-10-77
		CS-4	1435786	28-10-77
		JP-4	52033295	03-02-78
		JP-4	52072565	25-06-78
		SL-4	7413339	10-04-78
EP-4-0303126	EP-04-69	CS-4	3741820	21-06-69
		EP-4	0344320	03-11-69
		JP-T	2562446	09-03-69
EP-A-0337720	10-10-69	JP-4	1251940	10-10-69
		CS-4	4768320	25-09-80

**BEST AVAILABLE COPY**

第1頁の続き

④Int. Cl.

B 01 J 23/64

識別記号

Z A B

庁内整理番号

8017-4G

- |        |                         |  |
|--------|-------------------------|--|
| ④発 明 者 | クルティエヌ, ビエール ユー<br>ジェーヌ | フランス国、エフ-60200 コンビエーニュ、ルー シャルル・フ<br>アルー 5      |
| ④発 明 者 | ジ アン , フ ア              | フランス国、エフ-60200 コンビエーニュ、スクワール シャル<br>ル・ガールニエ 3  |
| ④発 明 者 | スリラハーユ, ウーリアンジイ<br>ー    | フランス国、エフ-60200 コンビエーニュ、スクオール カミー<br>ユ・エス・セーシ 1 |